

Positively photosensitive resin composition

Publication number: CN1290357 (A)

Publication date: 2001-04-04

Inventor(s): KENJI SUSUKIDA [CH]; AKIO ARANO [CH]; MASATO NISHIKAWA [CH]

Applicant(s): CLARIANT INT LTD [CH]

Classification:






- international: G03F7/022; G03F7/023; G03F7/022; G03F7/023; (IPC1-7): G03F7/023; H01L21/027; G03F70/04

- European: G03F7/022M; G03F7/023; G03F7/023P2

Application number: CN19998002798 19991201

Priority number(s): JP19980351581 19981210

Also published as:

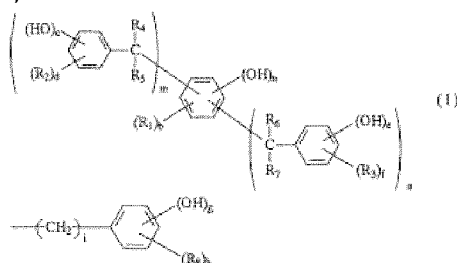
 CN1306337 (C) EP1055969 (A1) EP1055969 (A4) US6475693 (B1) TW224714 (B)

more >>

Abstract not available for CN 1290357 (A)

Abstract of corresponding document: EP 1055969 (A1)

A positive-working radiation-sensitive resin composition showing a good throughput upon production of semiconductors or the like and less process dependence of dimensional accuracy as well as having high sensitivity and high resolution, and being able to form a pattern with good shape and a high aspect ratio.; The positive-working radiation-sensitive resin composition comprises (i) a radiation-sensitive novolak resin comprising a reaction product between an alkali-soluble novolak resin from which low-molecular-weight components have been removed by fractional treatment and an o-naphthoquinonediazide compound, or a product obtained by removing low-molecular-weight components by fractional treatment from a reaction product between an alkali-soluble novolak resin and an o-naphthoquinonediazide compound, and (ii) a low-molecular compound represented by the general formula (I) and having phenolic hydroxyl group or groups: <CHEM> wherein R1, R2, R3, R4, R5, R6 and R7 each represents independently H, a C1 to C4 alkyl group, a C1 to C4 alkoxy group, a cyclohexyl group or a group represented by the formula: <CHEM> wherein R8 represents H, a C1 to C4 alkyl group, a C1 to C4 alkoxy group or a cyclohexyl group; each of m and n is 0, 1 or 2; each of a, b, c, a, e, f, g and h is 0 or an integer of 1 to 5 satisfying a + b <= 5, c + d <= 5, e + f <= 5, and g + h <= 5; and i is 0, 1 or 2.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/023

G03F 7/004 H01L 21/027

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99802798.7

[43] 公开日 2001 年 4 月 4 日

[11] 公开号 CN 1290357A

[22] 申请日 1999.12.1 [21] 申请号 99802798.7

[30] 优先权

[32] 1998.12.10 [33] JP [31] 351581/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/06729 1999.12.1

[87] 国际公布 WO00/34829 日 2000.6.15

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.9

[71] 申请人 克拉瑞特国际有限公司

地址 瑞士穆滕茨

[72] 发明人 薄田谦二 西川雅人 荒野明男

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

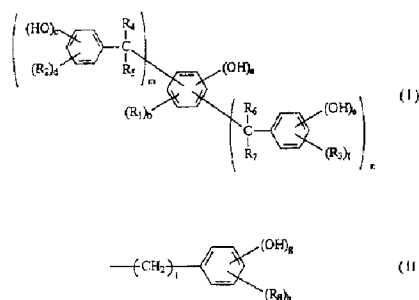
代理人 刘激扬

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 正性敏射线的树脂组合物

[57] 摘要

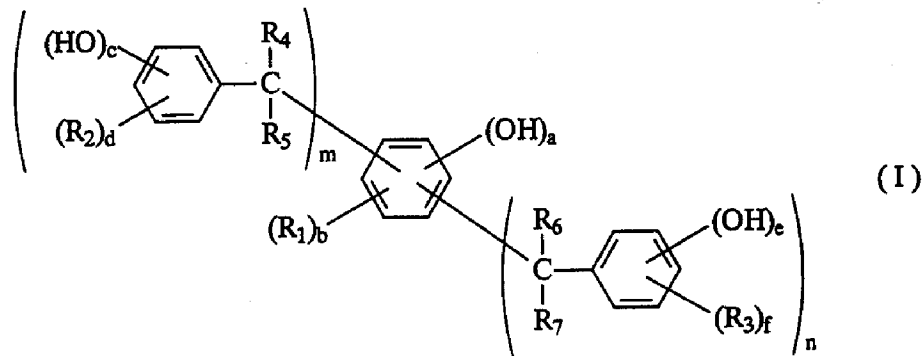
一种光敏树脂组合物,它具有高的敏感性和高的分辨性,能形成具有高的图形宽高比和形状好的图形,具有良好的生产率,而且对尺寸精确性的依赖较小。该组合物包含有(i)一种光敏酚醛清漆树脂,它通过分馏处理已除去低分子量组份的碱溶性酚醛清漆树脂与邻萘醌二叠氮化物的反应产物或一个通过分馏处理从碱溶性酚醛清漆树脂与邻萘醌二叠氮化物的反应产物中除去其低分子量组份的产物,和(ii)一种具有酚型羟基的低分子化合物。



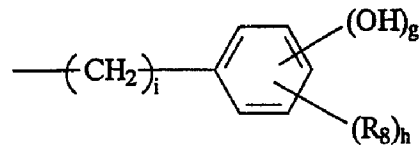
ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种正性敏射线树脂组合物，其中含有(i)一种敏射线酚醛清漆树脂，它包含一个通过分馏处理已除去低分子量组份的碱溶性酚醛清漆树脂与邻苯醌二叠氮化物的反应产物或一个通过分馏处理从碱溶性酚醛清漆树脂与邻苯醌二叠氮化物的反应产物中除去其低分子量组份的产物，和(ii)一种具有下列通式(I)和具有酚型羟基的低分子化合物：



式中的 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ 与 R_7 各自独立地表示 H，一个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基， $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基，环己基或具有下列通式的基团：



式中的 R_8 表示 H，一个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基， $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基或环己基； m 和 n 各自为 0, 1 或 2； a, b, c, d, e, f, g 和 h 各自为 0 或一个 1-5 的整数，其中 $a+b \leq 5$ ， $c+d \leq 5$ ， $e+f \leq 5$ ， $g+h \leq 5$ ；而 i 是 0, 1 或 2。

2. 根据权利要求 1 的正性敏射线树脂组合物，其中通过分馏处理已除去其低分子量组份的碱溶性酚醛清漆树脂的溶解率，

对于 2.38 重量%的四甲基铵氢氧化物水溶液，其范围是 10-180 埃/秒。

3. 根据权利要求 1 的正性敏射线树脂组合物，其中通过分馏处理已除去其低分子量组份的碱溶性酚醛清漆树脂的平均分子量，当用聚苯乙烯标准进行测定时，是 3,000~15,000，而邻苯醌二叠氮化物的反应取代率，以在该碱溶性酚醛清漆树脂中的羟基的氢原子为基准，是 3-25 摩尔%。

4. 根据权利要求 1 的正性敏射线树脂组合物，其中每 100 重量份的通过分馏处理已除去其低分子量组份的碱溶性酚醛清漆组合物含有 0.5-20 重量份的具有通式(I)的并具有酚型羟基的低分子化合物。

说明书

正性敏射线的树脂组合物

技术领域

本发明涉及一个新的正性敏射线的树脂组合物，更确切说，涉及一个含有敏射线的酚醛清漆树脂的正性敏射线的树脂组合物，它适用于制备半导体，液晶显示板的显示表面，以及热压头的电路底物等。

背景技术

在制备半导体集成电路，如 LSI，制备液晶显示板的显示表面，以及制备热压头的电路底物等的技术领域，人们广泛使用照相平版法以形成微型元件或实施精细加工。在照相平版法中，可用正性或负性的敏射线的树脂组合物以形成(光致)抗蚀图形。在敏射线的树脂组合物，人们最常用一些含有碱溶性树脂和醌二叠氮化物光敏剂的组合物作为正性敏射线的树脂组合物。作为上述组合物，人们已记载过许多具有不同通式的组合物，例如在日本专利审定公开第 23570/1979 号(美国专利 No. US3,666,473)，日本专利审定公开第 30850/1981 号(美国专利 No. 4,115,128)，日本专利未审定公开第 73045/1980 号，第 205933/1986 号和第 51459/1987 号等文献中都描述过“酚醛清漆树脂/醌二叠氮化物”。

迄今人们对含有酚醛清漆树脂和醌二叠氮化化合物的上述组合物的研究已涉及酚醛清漆树脂和光敏剂，关于酚醛清漆树脂，人们已开发一些新的树脂。此外，人们也可制备具有优良性能的敏射线的树脂组合物，其中改进了现有的树脂的性能。例如，日

本未审定专利公开文献第 140235/1985 号和第 105243/1989 号描述了具有优良性能的敏射线的树脂组合物，其中使用了具有特别的分子量分布的酚醛清漆树脂；日本未审定专利申请公开文献第 97347/1985 号，第 189739/1985 号和日本专利公开第 2590342 号描述了使用一种除去其中的低分子量组份的酚醛清漆树脂。

随着技术的不断发展，人们已能制备出许多的正性敏射线的含有醌二叠氮化物的树脂组合物，而且敏射线树脂的涂敷厚度与相隔行宽的宽高比例也得到改进，即约为 5:1。

另一方面，在制备半导体元件等工业中，半导体元件的集成电路的集成程度也一年比一年提高。因此需要加工一些其行宽小于微米级的图形。在需要上述超精细加工的应用中，必须有好的图形重现性与高的分辨性，而且考虑到生产成本，也需要改进生产中的生产能力(每单位时间的产量)。因此，提高敏射线的树脂组合物的敏感性和减少对过程的尺寸精度的依赖性也是重要的因素。然而，现有的敏射线树脂组合物不能同时满足这些要求，因此它们是不完善的。

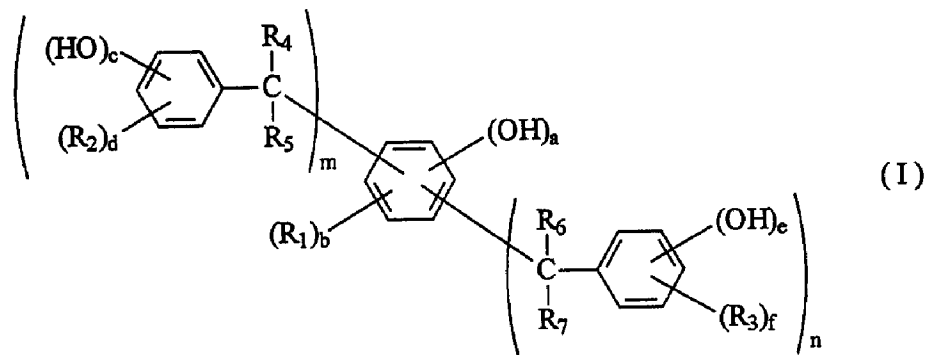
本发明的目的是提供一种敏射线树脂组合物，它能同时满足上述的所有的传统所希望的特性。也就是说，具有高敏感性和高分辨性的敏射线树脂组合物，它能形成具有高的宽高比例的良好图形，而且在生产中也具有良好的生产能力，在过程中对尺寸精度的依赖性较少。

本发明的描述

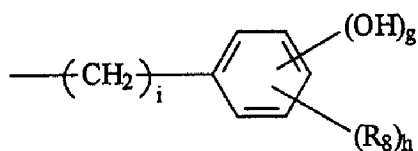
经过长期的研究，本发明人发现上述目的可以实现，即使用一种含有专门的敏射线酚醛清漆树脂和专门的溶解抑制剂的正

性敏射线树脂组合物。本发明基于上述发现。

因此，本发明涉及一种敏射线树脂组合物，它含有(i)一种敏射线酚醛清漆树脂，其中包含有一种经分馏除去其低分子量组份的碱溶性酚醛清漆树脂与邻苯醌二叠氮化物的反应产物，或一种对碱溶性酚醛清漆树脂与邻苯醌二叠氮化物的反应产物进行分馏除去其中的低分子量的组份后所获得的产物和(ii)一种包含有由下列通式(I)表示的，并具有酚式羟基的低分子量化合物的溶解抑制剂：



式中的 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ 与 R_7 各自独立地表示 H，一个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基， $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基，环己基或具有下列通式的基团：



式中的 R_8 表示 H，一个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基， $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基或环己基； m 和 n 各自为 0, 1 或 2； a, b, c, d, e, f, g 和 h 各自为 0 或一个 1-5 的整数，其中 $a+b \leq 5$ ， $c+d \leq 5$ ， $e+f \leq 5$ ， $g+h \leq 5$ ；而 i 是 0, 1 或 2。

下文将进一步描述本发明。

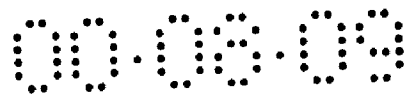
把一个经分馏处理除去其中的低分子量组份的碱溶性酚醛

清漆树脂用作制备本发明的敏射线酚醛清漆树脂的原料。其中可以通过对由至少一种酚和醛，如甲醛水所制得的缩聚合反应产物，酚醛清漆型酚树脂的分馏处理以除去其中的低分子量组份来制备上述的碱溶性酚醛清漆树脂。

本用于制备这种碱溶性酚醛清漆树脂的(苯)酚类包括：甲(苯)酚，例如邻甲(苯)酚，对甲(苯)酚与间甲(苯)酚；二甲苯酚类，如3,5-二甲苯酚，2,5-二甲苯酚，2,3-二甲苯酚和3,4-二甲苯酚；三甲基(苯)酚类，如2,3,4-三甲基苯酚；2,3,5-三甲基苯酚，2,4,5-三甲基苯酚和3,4,5-三甲基苯酚；叔丁基苯酚类，如2-叔丁基苯酚，3-叔丁基苯酚和4-叔丁基苯酚；甲氧基苯酚类，如2-甲氧基苯酚，3-甲氧基苯酚，4-甲氧基苯酚，2,3-二甲氧基苯酚，2,5-二甲氧基苯酚，3,5-二甲氧基苯酚；乙基苯酚类，如2-乙基苯酚，3-乙基苯酚，4-乙基苯酚，2,3-二乙基苯酚，3,5-二乙基苯酚，2,3,5-三乙基苯酚和3,4,5-三乙基苯酚；氯酚类，如邻氯酚，间氯酚，对氯酚和2,3-二氯酚；间苯二酚类，如间苯二酚，2-甲基间苯二酚，4-甲基间苯二酚和5-甲基间苯二酚；邻苯二酚类，如5-甲基邻苯二酚；焦棓酚类，如5-甲基焦棓酚；双酚类，如双酚A,B,C,D,E或F；羟甲基甲(苯)酚类，如2,6-二羟甲基对甲(苯)酚；萘酚类，如 α -萘酚， β -萘酚等。其中可以单独使用或以其两个或更多的混合的方式加以使用。

上述适用的醛类可以包括：水杨醛，仲甲醛，乙醛，苯甲醛，羟基苯甲醛，氯乙醛等，其中可以单独使用或以其两个或更多的混合物方式加以使用，以及甲醛水。

可以通过任一个现有已知的方法，例如使用草酸作为催化剂的反应方法实施至少一个(苯)酚和一个醛，如甲醛水的缩聚合反应。可以用传统已知的方法实施分馏处理以除去酚醛清漆树脂中



的低分子量组份。上述分馏处理可以包括：一个酚醛清漆树脂的液-液分馏法，其中使用两种只有对树脂的组份具有不同的溶解能力的溶剂，一个离心除去低分子量组份的方法等。

可以在酚醛清漆树脂和邻苯醌二叠氮化物进行反应后再除去酚醛清漆树脂中的低分子量组份。然而，最好是在上述两者进行反应前实施上述除去低分子量组份的过程。因为由此不必害怕在分馏处理中加热导致光敏剂的钝化作用的出现，而且也有利用安全操作。此外，反应生成物的分馏处理可以按与酚醛清漆树脂的分馏处理相同的方法进行。

本发明所用的，其低分子量组份已除去的碱溶性酚醛清漆树脂的溶解率是 10-180 埃/秒，并以 20-150 埃/秒为宜，其中据“酚醛清漆树脂的溶解率的测定方法”，用 2.38 重量%的四甲基铵氢氧化物的水溶液进行测定。如果上述溶解率低于 10 埃/秒，那么酚醛清漆树脂可导致敏感性的降低，而且残留不溶物，不能提供足够的溶解性。如果溶解率高于 180 埃/秒，那么，在显影后使薄膜厚度降低，从而很难获得良好的图形。

酚醛清漆树脂溶解率的测定方法

把 20 克的酚醛清漆树脂溶解在 80 克的乳酸乙酯/乙酸正丁酯(85/15)混合溶剂中。然后用 0.5 微米的特氟隆(Teflon)滤器进行过滤。用自旋涂敷机，LARC ULTIMA-1000，由「Lithotec Japan Co.」制造，把上述制得的树脂溶液涂敷在用 HMDS 处理过的 4 英寸硅片上。在一个加热板上，以 100 °C 烘烤 90 秒钟后形成的涂敷厚度约为 1 微米。在一个加热板上，以 100 °C 烘烤 90 秒钟后，用测定薄膜厚度的仪器，Lambda Ace，由「Dainippon Screen Co., Ltd.」制造，精确测量薄膜的厚度。

此后，将上述处理过的硅片浸渍在 23 °C 的碱性显影液中，AZ® 300 MIF 显影剂 (2.38 重量%的四甲基铵氢氧化物水溶液) 由「Clariant (Japan) K.K.」制造，并测定上述涂敷在硅片上的树脂完全溶解所需的时间。通过涂敷厚度和上述测得的溶解时间可以计算出酚醛清漆树脂的溶解率。

另一方面，可用作制备本发明的敏射线酚醛清漆树脂的原料的邻萘醌二叠氮化物可以是任一的传统的用于敏射线树脂组合物的光敏剂或者传统上是用于制备光敏剂的，并即使已与酚醛清漆树脂反应仍保持其敏射线性的物质。上述的邻萘醌二叠氮化物类可以是 1,2-萘醌二叠氮磺酰卤类，例如 1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰氯，1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯，1,2-萘醌二叠氮-6-磺酰氯等。这些邻萘醌二叠氮化物可以单独使用，也可以其两个或以上的混合物方式加予使用。本发明的敏射线酚醛清漆树脂可以是一个单独的敏射线酚醛清漆树脂，也可以是两个或更多的敏射线酚醛清漆树脂的混合物。当用两个或更多的敏射线酚醛清漆树脂的混合物作为敏射线酚醛清漆树脂时，可以首先将酚醛清漆树脂分别与各个单独不同的邻萘醌二叠氮化物进行反应，然后将两个或更多的上述制得的敏射线酚醛清漆树脂相混合，由此制备出前述的敏射线酚醛清漆树脂；或者也可以将预先混合的邻萘醌二叠氮化物，按前述的各个邻萘醌二叠氮化物的酚醛清漆树脂进行反应的方式，与酚醛清漆树脂进行反应，从而制得前述的敏射线酚醛清漆树脂。

上述本发明所用的邻萘醌二叠氮化物的实施例最好是单独的 1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯，以及 1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰氯与 1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯的混合物。

可以用传统已知的方法实施碱溶性酚醛清漆树脂与邻萘醌

二叠氮化物的反应，例如，把碱溶性酚醛清漆树脂与邻萘醌二叠氮磺酰氯都溶解在一个溶剂中，并向该溶液滴加入有机胺溶液。邻萘醌二叠氮化物对于已除去其中的低分子量组份的碱溶性酚醛清漆树脂的反应取代比例，以该酚醛清漆树脂中的羟基中的氢原子为基础，最好是 3-25 摩尔%，并以 4-15 摩尔%为宜。如果该反应取代比例低于 3 摩尔%时，就将很难获得所希望的分辨度；如果该值高于 25 摩尔%时，就可形成具有未显影残留的正性图形。

在本发明的敏射线树脂组合物中被用作溶解抑制剂的低分子量化合物具有上述的通式(I)，并具有酚型羟基。它们包括：4,4',4''-次甲基三酚，2,6-双[(2-羟基-5-甲基酚)甲基]-4-甲基酚，4,4'-[1-[4-[1-(4-羟苯基)-1-甲基乙基]苯基]亚乙基]二酚，4,4',4''-亚乙基三酚，4-[双(4-羟苯基)甲基]-2-乙氧基酚，4,4'-[(2-羟苯基)亚甲基]双[2,3-二甲基酚]，4,4'-[(3-羟苯基)亚甲基]双[2,6-二甲基酚]，4,4'-[(4-羟苯基)亚甲基]双[2,6-二甲基酚]，2,2'-[(2-羟苯基)亚甲基]双[3,5-二甲基酚]，2,2'-[(4-羟苯基)亚甲基]双[3,5-二甲基酚]，4,4'-[(3,4-二羟苯基)亚甲基]双[2,3,6-三甲基酚]，4-[双(3-环己基-4-羟基-6-甲基苯基)甲基]-1,2-苯二酚，4,6-双[(3,5-二甲基-4-羟苯基)甲基]1,2,3-苯三酚，4,4'-[(2-羟苯基)亚甲基]双[3-甲基酚]，4,4',4''-(3-甲基-1-亚丙基-3)三酚，4,4',4'',4'''-(1,4-亚苯基二亚甲基)四酚，2,4,6-三[(3,5-二甲基-4-羟苯基)甲基]-1,3-苯二酚，2,4,6-三[(3,5-二甲基-2-羟苯基)甲基]-1,3-苯二酚，4,4'-[1-[4-[1-[4-羟基-3,5-双[(羟基-3-甲苯基)甲基]苯基]-1-甲乙基]苯基]亚乙基]双[2,6-双(羟基-3-甲苯基)甲基]酚等。这些具有酚型羟基的低分子量化合物的用量通常是，每 100 份重量的敏射线酚醛清漆树脂中，占 2-20 份重量，并以

5-15 份重量为宜。

把敏射线酚醛清漆树脂和具有酚型羟基的低分子量化合物的溶解抑制剂都溶解在一个溶剂中，形成一个正性敏射线树脂组合物。

上述可用于溶解该组份的溶剂包括：乙二醇-烷基醚类，如乙二醇-甲醚和乙二醇-乙醚；乙二醇-烷基醚乙酸酯类，如乙二醇-甲醚乙酸酯和乙二醇-乙醚乙酸酯；丙二醇-烷基醚类，如丙二醇-甲醚和丙二醇-乙醚；丙二醇-烷基醚乙酸酯类，如丙二醇-甲醚乙酸酯和丙二醇-乙醚乙酸酯；乳酸酯类，如乳酸甲酯和乳酸乙酯；芳香烃类，如甲苯和二甲苯；酮类，如甲乙酮，2-庚酮和环己酮；酰胺类，如 N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮；以及内酯类，如 γ -丁内酯。这些溶剂可以单独地或以其两个或以上的混合方式加予使用。

如果需要时，还可以把含有醌二叠氮化基团的光敏剂加入到本发明的正性敏射线树脂组合物中。通过萘醌二叠氮磺酰氯或苯醌二叠氮磺酰氯与含有能与上述酰基氯进行缩合反应的官能基团的低分子或高分子化合物进行反应，可制备出上述的光敏剂。上述能与酰基氯进行缩合反应的官能基团包括羟基，氨基等。其中优选羟基。含有羟基的化合物包括氢醌；间苯二酚；羟基二苯甲酮类，如 2,4-二羟基二苯甲酮，2,3,4-三羟基二苯甲酮，2,4,6-三羟基二苯甲酮，2,4,4'-三羟基二苯甲酮，2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮，2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮和 2,2',3,4,6'-五羟基二苯甲酮；羟基苯基链烷烃类，如双(2,4-二羟基苯基)甲烷，双(2,3,4-三羟基苯基)甲烷和双(2,4-二羟基苯基)丙烷；以及羟基三苯基甲烷类，如 4,4',3'',4''-四羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷和 4,4',2'',3'',4''-五羟基-3,5,3',5'-四甲基三苯基甲烷。它们可以单独

地或以其两个或以上的混合物方式加予使用。

如果需要时，还可以向本发明的敏射线树脂组合物中加入通用于敏射线树脂组合物的添加剂，如染料，粘合助剂，表面活性剂等。上述染料包括甲基紫，结晶紫，孔雀绿等；上述粘合助剂包括烷基咪唑啉，丁酸，烷基酸，多羟基苯乙烯，聚乙烯甲基醚，叔丁基酚醛清漆，环氧硅烷，环氧聚合物，硅烷等；上述表面活性剂包括非离子型表面活性剂，如聚乙二醇类及其衍生物，包括聚丙二醇或聚氧乙烯月桂基醚，含氟表面活性剂，例如 Fluorad(商品名；由「Sumitomo 3M Ltd.」制造)，Megafac(商品名；由「Dainippon Ink & Chemicals, Inc.」制造)，Sulflon(商品名；由「Asahi Glass Co., Ltd.」制造)或者有机硅氧烷表面活性剂，如 KP341(商品名；由「Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.」制造)。

此外，本发明的敏射线树脂组合物还可以与无机的 TiN，SiN，SiON 等抗反射涂料或有机的抗反射涂料，AZ[®] BARLi，AZ[®] BARLi II(由「Clariant (Japan) K.K.」制造)一起结合使用。

可以用自旋涂敷方法把本发明的正性敏射线树脂组合物涂敷在一个底物上，例如具有抗反射涂层的硅片上。然后将上述涂过敏射线树脂组合物的底物进行烘烤，以形成敏射线树脂涂层。接着将上述具有敏射线树脂涂层的底物用射线，如紫外线，深紫外线，X 射线或电子束进行曝光，并用碱性的显影液使其显影，以形成一个具有高分辨性和良好图形轮廓的抗蚀图形。

附图的简要说明

图 1 是据合成实施例 1 制得的酚醛清漆树脂 A 的凝胶渗透色谱图(GPC)。

图 2 是将合成实施例 1 制得的酚醛清漆树脂 A 进行分馏处理后制得的酚醛清漆树脂 B 的凝胶渗透色谱图。

本发明的最佳实施方案

用一些实施例进一步详述本发明，然而这些实施例并不构成对本发明的限定。

合成实施例 1：酚醛清漆树脂的合成与分馏处理

把 80 克的间甲(苯)酚，120 克的对甲(苯)酚，112 克的 37% 甲醛水溶液和 0.32 克的草酸倒入一个一升装的装有搅拌器，冷凝器和温度器的可拆离的烧瓶中。并在搅拌中加热至 100 °C，接着进行 16 个小时的反应。此后，将其温度升至 200 °C，并逐渐减压至 1 毫米汞柱，以除去水，未反应掉的甲苯酚单体，甲醛，草酸等。然后，从烧瓶中取出熔融的酚醛清漆树脂，并将其降至室温，使其固化，并收取反应产物。用凝胶渗透色谱法(GPC)测定上述制得的酚醛清漆树脂的分子量。测定结果如图 1 中所示。当使用聚苯乙烯标准进行测定时，上述酚醛清漆树脂 A 的平均分子量是 6,800，分散度(Mw/Mn)是 1.05，二聚物，三聚物，四聚物的含量分别是 12.1%，4.2%和 4.5%。上述酚醛清漆树脂 A 的溶解度，相对于 2.38 重量%的四甲基铵氢氧化物水溶液，是 199 埃/秒。

然后，将 100 克的上述酚醛清漆树脂 A 完全溶解于 234 克的甲醇中，并搅拌中缓缓加入 83.5 克的纯水。在搅拌 10 分钟后，又在搅拌中将 83.5 克的纯水缓缓加入。过滤除去在搅拌中形成的沉淀。此外，重复上述溶解于甲醇，用纯水洗涤和过滤的循环过程，以制取白色的树脂组份。将上述制得的树脂组份加热至

40 °C，并减压下干燥 48 个小时，以制取酚醛清漆树脂 B。用 GPC 法测定上述酚醛清漆树脂 B 的分子量，测定结果如图 2 中所示。当使用聚苯乙烯标准进行测定时，上述酚醛清漆树脂 B 的平均分子量是 8,000，其分散度是 7.9，二聚物，三聚物和四聚物的含量分别是 7.1%，2.2% 和 3.3%。它的溶解度，相对于 2.38 重量%的四甲基铵氢氧化物水溶液，是 40 埃/秒。

此外，GPC 测定方法如下述实施。

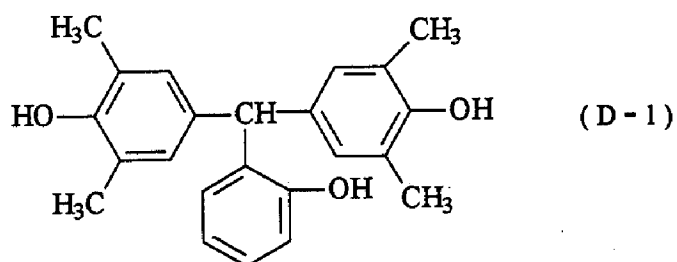
使用由「Showa Denko K.K.」制造的 GPC 色谱柱(一个 KF-804 柱，两个 KF-802 柱和一个 KF-801 柱)，进行测定时的流率是 1.0 毫升/分钟，柱温度是 40 °C，在液相色谱级中，用四氢呋喃(THF)作为流动相。

合成实施例 2：敏射线酚醛清漆树脂的合成

把 60 克的在合成实施例 1 经分馏处理制得的酚醛清漆树脂 B，6.71 克的 1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯和 250 克的丙酮加入到一个一升装的，装有搅拌器，滴加漏斗和温度计的三颈可拆离烧瓶中，不断搅拌使其完全溶解。然后，将该烧瓶浸渍在冰浴中，直至烧瓶中内含物的温度降至 15 °C 为止。接着把 3.83 毫升的三乙胺溶解放入 25 毫升的丙酮中，并装入烧瓶的滴加漏斗中，然后用一个多小时滴加到该烧瓶的混合物中。再搅拌 10 分钟以后，过滤烧瓶中的内装物，以除去三乙胺氢氯化物。此后，将滤液缓缓滴加到 4000 毫升的 0.1N 盐酸水溶液中，以生成沉淀。用水洗涤该沉淀，过滤之，并减压下在 40 °C 中干燥 42 个小时，以制得敏射线酚醛清漆树脂 C。

实施例 1

把 45 克的敏射线酚醛清漆树脂 C，5 克的作为溶解抑制剂的具有下列通式(D-1)的低分子化合物和 0.05 克的表面活性剂，Megafac R-08(由「Dainippon Ink & Chemicals, Inc.」制造)溶解在 80 克的乳酸乙酯/乙酸正丁酯(85/15)混合溶剂中。然后用 0.5 微米特氟隆(Teflon)滤器过滤该溶液，制得正性敏射线树脂组合物 1。



根据下述的“敏射线树脂组合物的测评”对上述制得的正性敏射线树脂组合物 1 进行测评，其内容包括：敏感性，分辨性，图形形状，浮渣，密纹特性等。测评结果显示于表 1 中。

敏射线树脂组合物的测评

用自旋涂敷机，「Lithotec Japan Co.」制造的 LARC ULTIMA-1000，将敏射线树脂组合物涂敷在经 HMDS 处理过的 4 英寸硅片上，经过在一个加热板上的 110℃ 的 120 秒钟的予烘烤处理后，其涂敷厚度约为 6 微米。经过上述涂敷之后，将该敏射线树脂涂层放在一个加热板上，在 110℃ 中予烘烤处理 120 秒钟。接着用「Dainippon Screen Co., Ltd.」制造的薄膜厚度测定仪器，Lambda 测定上述形成的敏射线树脂涂层的厚度。然后用一个其曝光波长为 365 纳米的，可步进式改变其曝光量的缩减投影光刻机(由「Hitachi Ltd.」制造：LD-5015iCW, NA=0.50)对上述硅片进行曝光。在曝光后，将上述硅片浸渍在一个碱性显

影液中进行显影(AZ® 300 MIF 显影剂, 2.38 重量%的四甲基铵氢氧化物水溶液, 由「Clariant (Japan) K.K.」制造。上述显影过程是在 23℃ 中进行 5 分钟, 以形成正性抗蚀图形。然后, 用下列的测评标准对上述生成物的敏感性, 分辨性, 图形形状, 浮渣和密纹特性等进行测评。

(1)敏感性

能在光环图像中形成 0.80 微米的孤立空间的曝光能量。

(2)分辨性

在上述曝光量条件下能分辨的最小图形尺寸。

(3)图形形状

上述硅片上的孤立空间的横截面形状, 其中硅片上形成的抗蚀图形可用扫描电子显微镜(SEM)观测。用下列准则对上述图形形状分级:

○: 涂层厚度没有降低, 而且以上述孤立空间的底部尺寸为基准, 从底物上的在抗蚀涂层厚度的 2/3 高度上的图形尺寸的增加低于+10%。

△: 涂层厚度没有降低, 上述图形尺寸的增加量+10%, 低于+15%。

×: 上述图形尺寸的增加量+15%或以上, 观察到涂层厚度有些降低。

(4)浮渣

用扫描电子显微镜(SEM)可观测到在临界分辨度上的孤立图形的形状, 而且用下列准则对浮渣情况分级:

○: 在底物上和具有抗蚀图形的界面上都未观测到没有显影的残留物。

×: 观测到没有显影的残留物。

(5)密纹特性

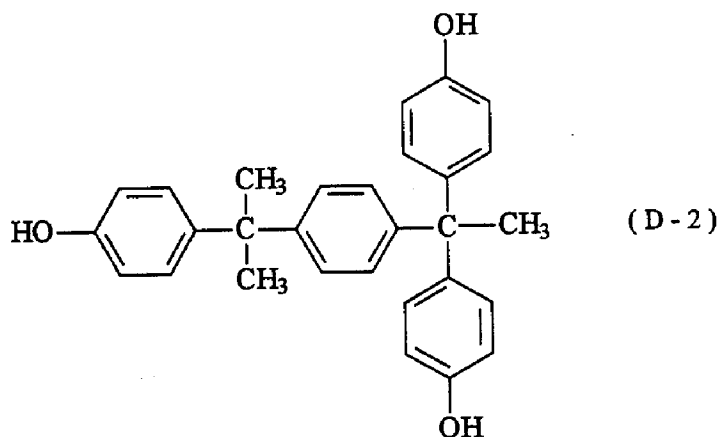
用扫描电子显微镜(SEM)可以观测到在临界分辨率上的孤立空间图形,并用下列准则对密纹特性分级:

○: 在抗蚀图形和底物之间的界面上没有观测到腐蚀。

×: 图形上有腐蚀。

实施例 2

重复实施例 1 的过程,但是用作为溶解抑制剂的具有下列通式(D-2)的低分子化合物代替前述的具有通式(D-1)的低分子化合物。由此,可制得正性敏射线树脂组合物 2。



用与实施例 1 相同的方法,测评上述正性敏射线树脂组合物 2 的敏感性,分辨性,图形形状,浮渣情况和密纹特性。测得结果列表显示于表 1 中。

比较实施例 1

把 50 克的分馏处理过的敏射线酚醛清漆树脂 C 和 0.05 克的表面活性剂, Megafac R-08 [Dainippon Ink & Chemicals, Inc.] 制造溶解于 80 克的乳酸乙酯/乙酸丁酯(85/15)混合溶剂中。用 0.5 微米的特氟隆(Teflon)滤器过滤上述溶液,获得正性敏射

线树脂组合物 3。用与实施例 1 相同的方法，测评上述正性敏射线树脂组合物 3 的敏感性，分辨性，图形形状，浮渣情况和密纹特性。所得的测评结果列于表 1 中。

比较实施例 2

用与制备敏射线酚醛清漆树脂 C 相同的方法制备敏射线酚醛清漆树脂 E，但其中使用未经受分馏处理的酚醛清漆树脂 A。

把 50 克的上述制得的敏射线酚醛清漆树脂 E 和 0.05 克的表面活性剂，Megafac R-08 [Dainippon Ink & Chemicals, Inc.] 制造溶解在 80 克的乳酸乙酯/乙酸丁酯(85/15)混合溶剂中。用 0.5 微米的特氟隆(Teflon)滤器过滤上述溶液，制得正性敏射线树脂组合物 4。用与实施例 1 相同的方法，测评该正性敏射线树脂组合物 4 的敏感性，分辨性，图形形状，浮渣情况和密纹特性。所得的测评结果列于表 1 中。

比较实施例 3

把 45 克的敏射线酚醛清漆树脂 E，5 克的作为溶解抑制剂的具有通式(D-1)的低分子化合物和 0.05 克的表面活性剂，Megafac R-08 [Dainippon Ink & Chemicals, Inc.] 制造溶解于 80 克的乳酸乙酯/乙酸丁酯(85/15)混合溶剂中。用 0.5 微米的特氟隆滤器过滤上述溶液，制得正性敏射线树脂组合物 5。用与实施例 1 相同的方法，测评该正性敏射线树脂组合物 5 的敏感性，分辨性，图形形状，浮渣情况和密纹特性，所得的测评结果列于表 1 中。

表 1

	敏射线 酚醛清漆树脂		低分子量酚化合物		敏感性 (mJ/cm ²)	分辨性 (μm)	图形 形状	浮渣 情况	密纹 特性
	名称	添加剂量	名称	添加剂量					
实施例 1	C	90	D-1	10	620	0.55	○	○	○
实施例 2	C	90	D-2	10	585	0.55	○	○	○
比较 实施例 1	C	100	-	-	920	0.80	×	×	×
比较 实施例 2	E	100	-	-	730	0.60	○	×	×
比较 实施例 3	E	90	D-1	10	530	0.70	△	×	×

由表 1 可明显看出,本发明的正性敏射线树脂组合物具有良好的敏感性和分辨性,形成形状良好的图形,没有形成浮渣,而且具有良好的密纹特性。

本发明的优点

如前所述,本发明的正性敏射线树脂组合物具有高的敏感性和高的分辨性,而且能形成较高的高宽比例的形状良好的图形。此外,它在生产半导体等的生产中具有良好的生产率,而且对尺寸精确性的依赖性较小。因此,它作为(光致)抗蚀物质特别有用于制备半导体元件,制备 LCD 板的显示表面,制备热压头的电路底物等。其中微型图形将变得更加精细。

工业上的应用

本发明的正性敏射线树脂组合物作为一个(光致)抗蚀材料特别有用于制备半导体元件,制备 LCD 板的显示表面和制备热压头的电路底物等。

00:08:09

说明书附图

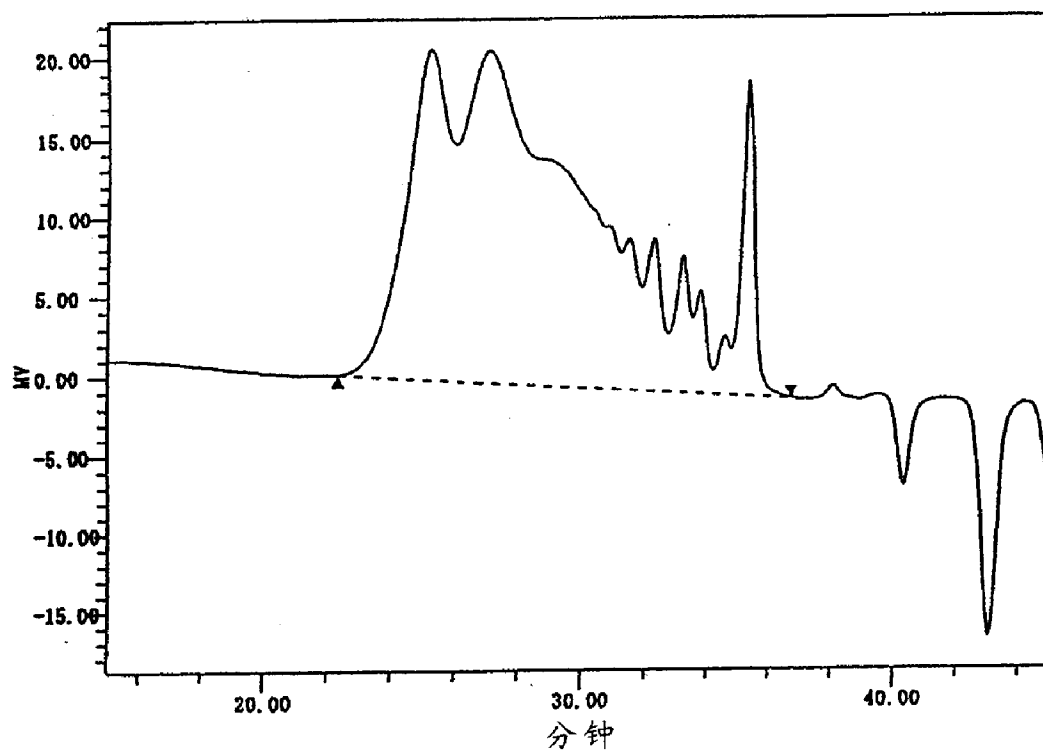


图 1

00:08:09

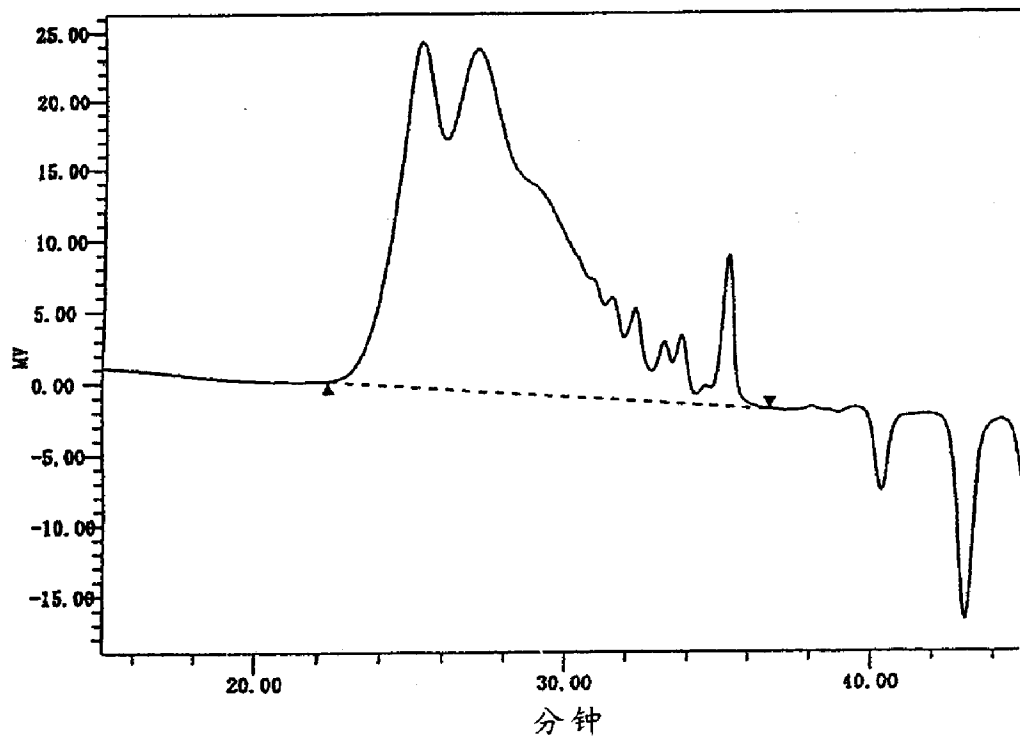


图 2